

明 細 書

抵抗体ペースト、抵抗体及び電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、抵抗体ペースト、抵抗体及び電子部品に関する。

背景技術

[0002] 抵抗体ペーストは、一般に、抵抗値の調節及び結合性を与えるためのガラス材料と、導電体材料と、有機ビヒクル(バインダーと溶剤)とで主として構成されており、これを基板上に印刷した後、焼成することによって厚膜(10〜15 μ m程度)の抵抗体が形成される。

従来の多くの抵抗体ペーストは、ガラス材料として酸化鉛系のガラスを、導電性材料として酸化ルテニウムまたはこの酸化ルテニウム及び鉛の化合物を、それぞれ用いており、従って鉛を含有したペーストとなっている。

[0003] しかしながら、鉛を含有した抵抗体ペーストを用いることは、環境汚染の観点から望ましくないため、鉛フリーの厚膜抵抗体ペーストについて種々の提案がなされている(たとえば特許文献1〜5参照)。

通常、厚膜抵抗体において、シート抵抗値が100k Ω /□以上の高抵抗値を有するものは、抵抗値の温度特性(TCR)が、一般的には負の値をとり、CuOなどの添加物をTCR調整剤として添加してTCRを0に近づけるようにしている。TCR調整剤については、種々の提案がなされている(たとえば特許文献6, 7参照)。

[0004] しかしながら、これらの方法は鉛を含むガラス系について示されたものであり、導電性材料及びガラス材料を鉛フリーで構成した抵抗体ペーストにおいては、CuOなどの添加物を添加する従来の方法では、TCRの調節に伴い、耐電圧特性の短時間過負荷(STOL)の悪化が問題となり、特性の調節が困難であった。

[0005] 特許文献1:特開平8-253342号公報

特許文献2:特開平10-224004号公報

特許文献3:特開2001-196201号公報

特許文献4:特開平11-251105号公報

特許文献5:特許第3019136号

特許文献6:特開昭61-67901号公報

特許文献7:特開平5-242722号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、高い抵抗値を有しながらも、抵抗値の温度特性(TCR)及び短時間過負荷(STOL)が小さい抵抗体を得ることに適した鉛フリーの抵抗体ペーストを提供することである。

また、本発明は、高い抵抗値を有しながらも、TCR及びSTOLが小さい抵抗体、及びこの抵抗体を有する回路基板などの電子部品を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明によれば、鉛を実質的に含まずにNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料と、有機ビヒクルとを、有する抵抗体ペーストが提供される。

本発明によれば、鉛を実質的に含まずに0.1〜10モル%のNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料と、有機ビヒクルとを、有する抵抗体ペーストが提供される。

[0008] 本発明によれば、鉛を実質的に含まずにNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料とを、有する抵抗体を提供される。本発明によれば、鉛を実質的に含まずに0.1〜10モル%のNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料とを、有する抵抗体を提供される。

本発明によれば、上記抵抗体を有する電子部品が提供される。

[0009] 好ましくは、前記ガラス材料の含有量が65〜93体積%(または49〜88重量%)であり、前記導電性材料の含有量が7〜35体積%(または10〜51重量%)である。

[0010] 好ましくは、前記ガラス材料が、

CaO、SrO、BaO及びMgOから選ばれる少なくとも1種を含むA群と、

B₂O₃を含むB群と、

SiO₂を含むC群と、

ZrO_2 および Al_2O_3 の少なくとも何れかを含むD群と、
NiOを含むE群とを、有するものである。

好ましくは、前記各群の含有量が、

A群:20〜40モル%、

B群:18〜45モル%、

C群:21〜40モル%、

D群:10モル%以下(但し、0モル%を除く)、

E群:0.1〜10モル%、である。

[0011] 好ましくは、前記ガラス材料が、

CaO、SrO、BaO及びMgOから選ばれる少なくとも1種を含むA群と、

B_2O_3 を含むB群と、

SiO_2 を含むC群と、

NiOを含むE群とを、有するものである。

好ましくは、前記各群の含有量が、

A群:20〜40モル%、

B群:18〜45モル%、

C群:21〜40モル%、

E群:0.1〜10モル%、である。

[0012] 前記ガラス材料は、さらに、 ZnO 、 MnO 、 CuO 、 CoO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、及び Fe_2O_3 から選ばれる少なくとも1種を含むF群を有していてもよい。この場合のF群の含有量は、好ましくは0〜5モル%(但し、0モル%を除く)である。

[0013] 好ましくは、本発明による抵抗体ペースト及び抵抗体は、添加物としてのCuOを有し、該CuOの含有量が0.1〜2体積%(または0.1〜6重量%)である。

[0014] 好ましくは、本発明による抵抗体ペースト及び抵抗体は、添加物としての、ペロブスカイト型結晶構造を持つ酸化物を有し、該酸化物の含有量が0.1〜12体積%(または0.1〜20重量%)である。

[0015] 前記ペロブスカイト型結晶構造を持つ酸化物としては、 CaTiO_3 が好ましい。

[0016] 好ましくは、前記導電性材料が、 RuO_2 またはRuの複合酸化物を含む。

本発明において、“鉛を実質的に含まない”とは、不純物レベルとは言えない量を超える鉛を含まないことを意味し、不純物レベルの量(たとえばガラス材料または導電性材料中の含有量が0.05体積%以下)であれば含有されていてもよい趣旨である。鉛は、不可避的不純物として極微量程度に含有されることがある。

発明の効果

[0017] 本発明では、鉛フリーで構成した導電性材料に、NiOを含む鉛フリーで構成したガラス材料を添加して抵抗体ペーストを構成している。このため、これを用いて形成された抵抗体は、高い抵抗値(たとえば $100\text{k}\Omega/\square$ 以上、好ましくは $1\text{M}\Omega/\square$ 以上)を有しながらも、TCRの絶対値が小さく(たとえば $\pm 400\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以内、好ましくは $\pm 200\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以内、より好ましくは $\pm 100\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以内)、しかもSTOLを低く抑える(たとえば $\pm 7\%$ 未満、好ましくは $\pm 5\%$ 未満)ことができる。すなわち、本発明の抵抗体ペーストを用いて形成された抵抗体は、使用環境における温度や印加電圧が変化しても、良好な特性を保持することができるので、その有用性が高い。

[0018] なお、先に、鉛フリーで構成した導電性材料及びガラス材料に、NiOを添加物として添加した抵抗体ペーストを提案している(特願2001-390243号)。この抵抗体ペーストによっても、本発明と同等の作用効果を奏することができるが、本発明と比較して、抵抗体中のNiO含有量を比較的多くしなければならなかった。この先願に対する本発明の有利な点は、抵抗体中のNiO含有量が少なくても(具体的には、例えば先願含有量の1/8程度であっても)、先願発明と同等の作用効果を奏することができる点である。

[0019] 本発明に係る抵抗体は、単層または多層の回路基板の他、コンデンサやインダクタなどの電極部分に適用することもできる。その厚みは、厚膜($10\sim 15\mu\text{m}$ 程度)の抵抗体が形成される。

[0020] 本発明に係る電子部品としては、特に限定されないが、回路基板、コンデンサ、インダクタ、チップ抵抗器、アイソレータなどが挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 抵抗体ペースト

本発明に係る抵抗体ペーストは、鉛を実質的に含まずにNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料と、有機ビヒクルとを、有する。

本発明では、NiOを、添加物としてではなく、ガラス材料中に含めるようにした点が特徴である。これにより、添加物として添加した場合より少ない量で、得られる抵抗体のTCRとSTOLのバランスが図られる。ガラス材料中でのNiOの含有量は、ペースト中に添加物として添加する場合のおよそ15%以下程度の量で良く、好ましくは0.1モル%以上、より好ましくは1モル%以上、さらに好ましくは2モル%以上で、好ましくは10モル%以下、より好ましくは6モル%以下である。

[0022] ガラス材料

鉛を実質的に含まずにNiOを含むガラス材料としては、特に限定されないが、

CaO、SrO、BaO及びMgOから選ばれる少なくとも1種(好ましくはCaO)を含むA群と、

B_2O_3 を含むB群と、

SiO_2 を含むC群と、

NiOを含むE群とを、有するものであることが好ましい。

より好ましくは、前記ガラス材料として、CaOと、 B_2O_3 と、 SiO_2 と、NiOとを、有するものを用いる。

[0023] 各群の含有量は、

A群:20〜40モル%、

B群:18〜45モル%、

C群:21〜40モル%、

E群:0.1〜10モル%(特に1〜10モル%)、であることが好ましく、

より好ましくは、

A群:25〜38モル%、

B群:20〜40モル%、

C群:21〜30モル%、

E群:2〜6モル%、である。

前記ガラス材料は、上記A〜C, E群の他に、さらに、 ZrO_2 および Al_2O_3 の少なく

とも何れか(好ましくは ZrO_2)を含むD群を有することが好ましい。より好ましくは、前記ガラス材料として、 CaO と、 B_2O_3 と、 SiO_2 と、 ZrO_2 と、 NiO とを、有するものを用いる。

このケースでの各群の含有量は、

A群:20〜40モル%、

B群:18〜45モル%、

C群:21〜40モル%、

D群:10モル%以下(但し、0モル%を除く)、

E群:0.1〜10モル%(特に1〜10モル%)、であることが好ましく、

より好ましくは、

A群:25〜38モル%、

B群:20〜40モル%、

C群:21〜30モル%、

D群:1〜5モル%、

E群:2〜6モル%、である。

[0024] 前記ガラス材料は、さらに、 ZnO 、 MnO 、 CuO 、 CoO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 V_2O_5 、及び Fe_2O_3 から選ばれる少なくとも1種を含むF群を有していてもよい。この場合のF群の含有量は、好ましくは0〜5モル%(但し、0モル%を除く)、より好ましくは0〜3モル%(但し、0モル%を除く)である。

[0025] ペースト中での前記ガラス材料の含有量は、好ましくは65〜93体積%(または49〜88重量%)、より好ましくは68〜90体積%(または50〜86重量%)である。

[0026] 導電性材料

鉛を実質的に含まない導電性材料としては、特に限定されないが、ルテニウム酸化物の他、 Ag-Pd 合金、 TaN 、 LaB_6 、 WC 、 MoSiO_2 、 TaSiO_2 、及び金属(Ag 、 Au 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Ni 、 W 、 Mo など)などが挙げられる。これらの物質は、それぞれ単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いても良い。中でも、ルテニウム酸化物が好ましい。ルテニウム酸化物としては、酸化ルテニウム(RuO_2 、 RuO_3 、 RuO_4)の他、ルテニウム系パイロクロア($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ など)やルテニウム

の複合酸化物(SrRuO_3 、 CaRuO_3 、 BaRuO_3 など)なども含まれる。中でも、酸化ルテニウムやルテニウムの複合酸化物が好ましく、より好ましくは RuO_2 や SrRuO_3 、 CaRuO_3 、 BaRuO_3 などである。

[0027] ペースト中での導電性材料の含有量は、好ましくは7〜35体積%、より好ましくは8〜30体積%である。

[0028] 有機ビヒクル

有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース、ポリビニルブチラール等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

[0029] 添加物

本発明に係る抵抗体ペーストは、上記成分以外に添加物が含有してあってもよい。添加物としては、 CuO 、ペロブスカイト型結晶構造(ABX_3 で表現される結晶構造)を持つ酸化物、 ZnO 、 MgO などが挙げられる。

[0030] CuO は、TCR調整剤としての役割を果たす。この場合の CuO の含有量は、好ましくは0.1〜2体積%(または0.1〜6重量%)、より好ましくは0.5〜2体積%(または0.5〜6重量%)、さらに好ましくは1〜3体積%(または1〜4重量%)である。 CuO の添加量が増加すると、STOLが悪化する傾向にある。

[0031] ペロブスカイト型結晶構造を持つ酸化物としては、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 CaZrO_3 、 SrZrO_3 などの単純ペロブスカイトの他に、欠陥ペロブスカイト、複合ペロブスカイトなども挙げられる。中でも、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 及び BaTiO_3 の少なくともいずれかを用いることが好ましく、より好ましくは CaTiO_3 を用いる。ペロブスカイト型結晶構造を持つ酸化物は、TCRとSTOLのバランスを調整する作用を持つ。この場合のペロブスカイト型結晶構造を持つ酸化物の含有量は、好ましくは0.1〜12体積%(または0.1〜20重量%)、より好ましくは1〜15体積%(または1〜17重量%)、さらに好ましくは1.5〜12体積%(または2〜15重量%)である。

[0032] ZnO は、TCR調整剤としての役割を果たす。この場合の ZnO の含有量は、好ましく

は0.1〜5体積%、より好ましくは1〜4体積%である。ZnOの添加量が増加すると、STOLが悪化する傾向にある。

[0033] MgOは、TCR調整剤としての役割を果たす。この場合のMgOの含有量は、好ましくは1〜8体積%、より好ましくは2〜6体積%である。MgOの添加量が増加すると、STOLが悪化する傾向がある。

[0034] なお、その他のTCR調整剤としての役割を果たす添加物としては、たとえば、 MnO_2 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 HfO_2 、 WO_3 及び Bi_2O_3 などが挙げられる。

[0035] ペーストの製造方法

本発明に係る抵抗体ペーストは、導電性材料、ガラス材料及び必要に応じて配合される各種添加物に、有機ビヒクルを加えて、たとえば3本ロールミルで混練して製造される。この場合、ガラス材料、導電性材料および必要に応じて添加される添加物の各粉末を合計した重量(W1)と、有機ビヒクルの重量(W2)との比(W2/W1)が、0.25〜4であることが好ましく、より好ましくは0.5〜2である。

[0036] 抵抗体及び電子部品

本発明に係る抵抗体は、鉛を実質的に含まずにNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料とを、有する。抵抗体の膜厚は、薄膜であっても良いが、通常は1 μm 以上、好ましくは10〜15 μm 程度の厚膜とされる。

[0037] 本発明に係る抵抗体は、上述した抵抗体ペーストを、たとえばアルミナ、ガラスセラミックス、誘電体、AlNなど基板上に、たとえばスクリーン印刷法などにより形成して乾燥させ、800〜900℃程度の温度で5〜15分程度、焼き付けることにより製造される。

[0038] この抵抗体は、電子部品としての、単層または多層の回路基板の他、コンデンサやインダクタなどの電極部分に適用することもできる。

実施例

[0039] 次に、本発明の実施の形態をより具体化した実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0040] 実施例1

抵抗体ペーストの作製

導電性材料を次のように作製した。所定量の CaCO_3 または Ca(OH)_2 粉末と、 RuO_2 粉末とを、 CaRuO_3 の組成となるように秤量し、ボールミルにて混合して乾燥した。得られた粉末を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 1200°C まで昇温し、その温度を5時間保持した後、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で室温まで冷却した。得られた CaRuO_3 化合物をボールミルにて粉碎し、 CaRuO_3 粉末を得た。得られた粉末はXRDにて所望の化合物が単一相で得られていることを確認した。

また、上記 CaRuO_3 粉末以外にも、同様の手順で、 SrRuO_3 粉末、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 粉末を得た。

本実施例では、導電性材料として、 CaRuO_3 粉末、 SrRuO_3 粉末、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 粉末以外に、 RuO_2 粉末を準備した。

[0041] ガラス材料を次のように作製した。所定量の CaCO_3 、 SrCO_3 、 MgO 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 及び NiO を、表1に示す最終組成(18種類)となるように秤量し、ボールミルにて混合して乾燥した。得られた粉末を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で 1300°C まで昇温しその温度を1時間保持した後に水中投下することによって急冷し、ガラス化した。得られたガラス化物をボールミルで粉碎し、ガラス粉末を得た。得られたガラス粉末はXRDにより非晶質であることを確認した。

[0042] [表1]

ガラス材料 番号	組成(モル%)
*①	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=34:36:25:5:0
②	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=33:34:24:4:5
③	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=34:36:25:0:5
④	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=34:30:21:10:5
⑤	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=40:30:21:4:5
⑥	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=33:18:40:4:5
⑦	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=20:45:26:4:5
⑧	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=34:35:25:4:2
⑨	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=31:32:24:3:10
*⑩	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=31:31:24:3:11
⑪	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=34:36:25:4.9:0.1
⑫	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=34:36:25:4:1
*⑬	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :NiO=34:36:25:5:0
⑭	CaO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :NiO=33:34:24:4:5
*⑮	SrO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=34:36:25:5:0
⑯	SrO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=33:34:24:4:5
*⑰	CaO:MgO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=24:10:36:25:5:0
⑱	CaO:MgO:B ₂ O ₃ :SiO ₂ :ZrO ₂ :NiO=23:10:34:24:4:5

[0043] 有機ビヒクルを次のように作製した。溶剤としてのターピネオールを加熱攪拌しながら、樹脂としてのエチルセルロースを溶かして有機ビヒクルを作製した。

[0044] 添加物としては、表2に示すような添加物を選択した。

[0045] 作製した導電性材料の粉末及びガラス粉末と、選択した添加物とを、表2に示す各組成になるように秤量(体積%と重量%を並記)し、これに有機ビヒクルを加えて、3本ロールミルで混練し、抵抗ペーストを得た。導電性粉末、ガラス材料及び添加物の各粉末の合計重量と有機ビヒクルの重量比は、得られたペーストがスクリーン印刷に適した粘度となるように、重量比で1:0.25〜1:4の範囲内で適宜、調合してペースト化した。

[0046] 厚膜抵抗体の作製

96%のアルミナ基板上に、Ag-Pt導体ペーストを所定形状にスクリーン印刷して

乾燥させた。Ag-Pt導体ペーストにおけるAgは95重量%、Ptは5重量%であった。このアルミナ基板をベルト炉に入れ、投入から排出まで1時間のパターンで、該基板上に導体を焼き付けした。焼き付け温度は850℃、この温度の保持時間は10分とした。導体が形成されたアルミナ基板上に、前述のごとく作成した抵抗体ペーストを所定形状(1×1mm)にスクリーン印刷して乾燥させた。そして、導体の焼き付けと同じ条件で抵抗体ペーストを焼き付け、厚膜抵抗体を得た。抵抗体の厚みは12 μmであった。

[0047] 厚膜抵抗体の特性(TCR、STOL)評価

得られた厚膜抵抗体に対して、TCRとSTOLの評価を行った。

[0048] TCR(抵抗値の温度特性)の評価は、室温25℃を基準として、125℃へ温度を変えたときの抵抗値の変化率を確認することにより行った。具体的には、25℃、-55℃、125℃のそれぞれの抵抗値を R_{25} 、 R_{125} (Ω/□)とした場合に、TCRを、 $TCR = (R_{25} - R_{125}) / R_{25} / 100 \times 1000000$ 、により求めた(単位はppm/℃)。結果を表2に示す。通常、 $TCR < \pm 400 \text{ ppm/℃}$ が特性の基準となる。

[0049] STOL(短時間過負荷)の評価は、厚膜抵抗体に試験電圧を5秒印加した後に30分放置し、その前後における抵抗値の変化率を確認することにより行った。試験電圧は、定格電圧の2.5倍とした。定格電圧は、 $\sqrt{R/8}$ とした。ここで R:抵抗値(Ω/□)である。なお、計算した試験電圧が200Vを越える抵抗値をもつ抵抗体については、試験電圧を200Vにて行った。結果を表2に示す。通常、 $STOL < \pm 5\%$ が特性の基準となる。

[0050] なお、各評価に使用した試料数は24個である。

[0051] [表2]

試料 番号	導電性材料			ガラス材料			添加物			シート抵抗値 Ω/\square	TCR ppm/ $^{\circ}\text{C}$	STOL %
	種類	体積%	重量%	種類	体積%	重量%	種類	体積%	重量%			
*1	CaRuO ₃	17	28.76	①	83	71.24	-	-	-	158000	-450	-5.7
*2	CaRuO ₃	6	10.66	①	90	81.08	CuO	4	8.27	227000	200	-63.4
3	CaRuO ₃	18	29.61	②	82	70.39	-	-	-	134600	-180	-1.8
4	CaRuO ₃	18	30.51	③	82	69.49	-	-	-	135500	-350	-3.3
5	CaRuO ₃	30	43.35	④	70	56.65	-	-	-	100100	-190	-1.5
6	CaRuO ₃	15	24.82	⑤	85	75.18	-	-	-	147500	-200	-2.5
7	CaRuO ₃	35	50.96	⑥	65	49.04	-	-	-	109900	90	-0.8
8	CaRuO ₃	20	33.25	⑦	80	66.75	-	-	-	355000	-250	-3.7
9	CaRuO ₃	18	30.05	⑧	82	69.95	-	-	-	149000	-360	-4.5
10	CaRuO ₃	12	20.33	⑨	88	79.67	-	-	-	127000	-90	-4.9
*10-1	CaRuO ₃	12	20.16	⑩	88	79.84	-	-	-	144300	-90	-6.0
11	CaRuO ₃	6	10.77	②	93	87.14	CuO	1	2.09	1196000	-150	-4.3
12	CaRuO ₃	8	13.37	②	78	68.04	CuO	2	3.89	1208000	-90	-0.5
							CaTiO ₃	12	14.70			
*13	RuO ₂	10	21.73	①	90	78.27	-	-	-	127000	-420	-6.9
14	RuO ₂	10	21.25	②	90	78.75	-	-	-	110800	-200	-2.5
*15	SrRuO ₃	18	33.84	①	82	66.16	-	-	-	204600	-650	-7.6
16	SrRuO ₃	18	33.21	②	82	66.79	-	-	-	131300	-220	-3.2
*17	Bi ₂ Ru ₂ O ₇	22	44.71	①	78	55.29	-	-	-	231400	-750	-8.4
18	Bi ₂ Ru ₂ O ₇	22	44.02	②	78	55.98	-	-	-	188400	-350	-4.1
19	CaRuO ₃	20	33.01	⑪	80	66.99	-	-	-	231000	-280	-4.5
20	CaRuO ₃	20	33.01	⑫	80	66.99	-	-	-	194200	-260	-3.8
*21	CaRuO ₃	15	26.23	⑬	85	73.77	-	-	-	119300	-450	-9.2
22	CaRuO ₃	15	25.61	⑭	85	74.39	-	-	-	100700	-170	-4.8
*23	CaRuO ₃	19	29.12	⑮	81	70.88	-	-	-	155200	-520	-6.5
24	CaRuO ₃	19	28.67	⑯	81	71.33	-	-	-	154100	-230	-2.8
*25	CaRuO ₃	15	25.81	⑰	85	74.19	-	-	-	121900	-480	-5.5
26	CaRuO ₃	15	25.27	⑱	85	74.73	-	-	-	118700	-80	-0.7

表中の「*」は比較例を示す。

[0052] 表2に示すように、ガラス組成を変化させた場合(試料1, 3-10-1, 19-26)に関

し、以下のことが理解される。

NiO (E群) が添加されていないガラスを含む試料1, 21, 23, 25は、TCRが悪化することが確認された。これに対して、NiOを0.1～10モル%の範囲で添加したガラスを含む試料3～10, 19, 20, 22, 24, 26では、TCR及びSTOLを低く抑えることが出来ることを確認した。なお、NiO (E群) を11モル%添加したガラスを含む試料10-1では、NiOが添加されていないガラスを含む試料1, 21, 23, 25と比較して、STOLが悪化する傾向があるが許容範囲内であった。

CaO (A群) に対して、同じII族のMgO、SrO、BaOについて置換して同様の実験を行ったところ、同様の傾向があることも確認した(試料23～26参照)。ZrO₂ をAl₂O₃ (D群) に代えた場合も、同様の傾向があることが確認できた(試料21, 22参照)。

なお、ZnO、MnO、CuO、CoO、Li₂O、Na₂O、K₂O、P₂O₅、TiO₂、Bi₂O₃、V₂O₅ 及びFe₂O₃ から選ばれる少なくとも1種をさらに添加した場合も同様の傾向があることが確認できた。

なお、導電性材料の種類を変化させても(試料13～18)、上記記載と同様の傾向があることが確認できた。

[0053] 添加物を添加した場合(試料2, 11, 12)に関し、以下のことが理解される。CuOを添加物として添加したが、NiOが添加されていないガラスを含む試料2は、STOLが悪化することが確認できた。STOLが悪化したのは、NiOが添加されていないため、CuOの添加によるSTOLの悪化を抑制することができなかったことによるものと考えられる。これに対し、NiOを5モル%添加したガラスを含む試料11は、TCR及びSTOLの改善効果が認められた。CuOとともにCaTiO₃ を添加物として添加した試料12は、TCR及びSTOLのより一層の改善効果が認められた。

[0054] 実施例2

所定量のCaCO₃、B₂O₃、SiO₂ 及びZrO₂ を準備し、CaO:B₂O₃:SiO₂:ZrO₂ = 34モル%:36モル%:25モル%:5モル%となるように配合し、実施例1と同様にしてガラス粉末を得た。

[0055] 得られたガラス粉末と、実施例1の導電性材料及び添加物としてのNiOとを、導電

性材料(CaRuO_3)28体積%、ガラス粉末60体積%、 NiO 12体積%となるように秤量し、これに有機ビヒクルを加えて、3本ロールミルで混練し、実施例1と同様の抵抗体ペースト(試料27)を得た。

- [0056] 得られた抵抗体ペーストを用いて、実施例1と同様にして厚膜抵抗体を得た。抵抗体中の NiO 含有量を測定したところ、19.8重量%であった。得られた厚膜抵抗体に対して、実施例1と同様に、TCRとSTOLの評価を行った。その結果、抵抗値:110100 Ω 、TCR:90ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 、STOL:-0.8%と良好な結果が得られた。
- [0057] これに対し、上述した表2の試料7では、5モル%の NiO を含むガラス材料を用いた例が記載されている。この試料7の抵抗体ペーストを用いて得られた厚膜抵抗体中の NiO 含有量を算出してみると、2.9重量%である。しかし、この試料7では、上記試料27とほぼ同等の評価が得られている。
- [0058] これらのことから、 NiO を、添加物として添加してもTCR及びSTOL改善効果が認められるが、ガラス材料に含める試料7の場合と比較して、多くの量の NiO を添加する必要がある。
- [0059] これに対し、 NiO をガラス材料内に含める場合、抵抗体中の NiO 含有量が少なくても、添加物として含めた場合と同等の結果を得ることができ、生産性を向上させることができることが分かった。
- [0060] 以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

請求の範囲

- [1] 鉛を実質的に含まずにNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料と、有機ビヒクルとを、有する抵抗体ペースト。
- [2] 鉛を実質的に含まずに0.1～10モル%のNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料と、有機ビヒクルとを、有する抵抗体ペースト。
- [3] 前記ガラス材料の含有量が65～93体積%であり、前記導電性材料の含有量が7～35体積%である請求項1または2に記載の抵抗体ペースト。
- [4] 前記ガラス材料の含有量が49～88重量%であり、前記導電性材料の含有量が10～51重量%である請求項1または2に記載の抵抗体ペースト。
- [5] 前記ガラス材料が、
CaO、SrO、BaO及びMgOから選ばれる少なくとも1種を含むA群と、
 B_2O_3 を含むB群と、
 SiO_2 を含むC群と、
 ZrO_2 および Al_2O_3 の少なくとも何れかを含むD群と、
NiOを含むE群とを、有するものである請求項1～4の何れかに記載の抵抗体ペースト。
- [6] 前記各群の含有量が、
A群:20～40モル%、
B群:18～45モル%、
C群:21～40モル%、
D群:10モル%以下(但し、0モル%を除く)、
E群:0.1～10モル%、である請求項5に記載の抵抗体ペースト。
- [7] 前記ガラス材料が、
CaO、SrO、BaO及びMgOから選ばれる少なくとも1種を含むA群と、
 B_2O_3 を含むB群と、
 SiO_2 を含むC群と、
NiOを含むE群とを、有するものである請求項1～4の何れかに記載の抵抗体ペースト。

- [8] 前記各群の含有量が、
A群:20〜40モル%、
B群:18〜45モル%、
C群:21〜40モル%、
E群:0.1〜10モル%、である請求項7に記載の抵抗体ペースト。
- [9] 添加物としてのCuOを有し、該CuOの含有量が0.1〜2体積%である請求項1〜8のいずれかに記載の抵抗体ペースト。
- [10] 添加物としてのCuOを有し、該CuOの含有量が0.1〜6重量%である請求項1〜8のいずれかに記載の抵抗体ペースト。
- [11] 添加物としての、ペロブスカイト型結晶構造を持つ酸化物を有し、該酸化物の含有量が0.1〜12体積%である請求項1〜10の何れかに記載の抵抗体ペースト。
- [12] 添加物としての、ペロブスカイト型結晶構造を持つ酸化物を有し、該酸化物の含有量が0.1〜20重量%である請求項1〜10の何れかに記載の抵抗体ペースト。
- [13] 前記ペロブスカイト型結晶構造を持つ酸化物が、 CaTiO_3 である請求項11または12に記載の抵抗体ペースト。
- [14] 鉛を実質的に含まずにNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料とを、有する抵抗体。
- [15] 抵抗体を有する電子部品であって、
前記抵抗体が、鉛を実質的に含まずにNiOを含むガラス材料と、鉛を実質的に含まない導電性材料とを、有するものである電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01C7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01C7/00, H01B1/14, H05K1/16, C03C8/02Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-197405 A (TDK Corp.), 11 July, 2003 (11.07.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 October, 2004 (08.10.04)Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01C 7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01C 7/00, H01B1/14, H05K1/16, C03C8/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-197405 A (ティーディーケイ株式会社) 2003. 07. 11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 10. 2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

重田 尚郎

5 R

9298

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.